

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-183898

(43)Date of publication of application : 16.07.1996

(51)Int.Cl. C08L 67/04
C08J 5/00
C08K 5/01
C08K 5/05
C08K 5/09
C08K 5/10
C08K 5/20
//(C08L 67/04
C08L 23:04)

(21)Application number : 06-327439

(71)Applicant : SHIMADZU CORP
KANEBO LTD

(22)Date of filing : 28.12.1994

(72)Inventor : MATSUI MASAO
FUJII YASUHIRO
KOSEKI HIDEKAZU
KONDO YOSHIKAZU
HIRAI YOSHIKI

(54) POLYLACTIC ACID COMPOSITION AND ITS MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a new polymer composition based on lactic acid and having controlled degradability.

CONSTITUTION: This composition is prepared by mixing a polylactic acid based on lactic acid with 0.1-4wt.% at least one compound selected from the group consisting of a paraffin of a molecular weight of 150 or above, a polyethylene of a molecular weight of 50000 or below, a modified polyethylene of a molecular weight of 50000 or below, a 10 C or higher aliphatic alcohol, a 10 C or higher aliphatic carboxylic acid or its metal salt, a 10 C or higher aliphatic carboxylic acid amide, a 10 C or higher aliphatic carboxylic acid ester, and a 10 C or higher aliphatic alcohol ester.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 29.10.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3419575

[Date of registration] 18.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision of] 2002-22826

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 27.11.2002

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-183898

(43) 公開日 平成8年(1996)7月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/04	L P A			
C 0 8 J 5/00	C F D			
C 0 8 K 5/01	K J T			
5/05	K J U			
5/09	K J V			

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-327439

(22) 出願日 平成6年(1994)12月28日

(71) 出願人 000001993
株式会社島津製作所
京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(71) 出願人 000000952
鐘紡株式会社
東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(72) 発明者 松井 雅男
京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会
社島津製作所三条工場内

(72) 発明者 藤井 康宏
京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会
社島津製作所三条工場内

(74) 代理人 弁理士 西岡 義明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸組成物及びその成型品

(57) 【要約】

【目的】 乳酸を主成分とし、抑制された分解性を有する新規な重合体組成物を提供することを目的とする。

【構成】 本発明は、乳酸を主成分とするポリ乳酸重合体に対して、①分子量150以上のパラフィン、②分子量50,000以下のポリエチレン、③分子量50,000以下の変性ポリエチレン、④1分子中の炭素原子数（以下炭素数と略記）が10以上の脂肪族アルコール、⑤炭素数10以上の脂肪族カルボン酸及びその金属塩、⑥炭素数10以上の脂肪族カルボン酸のアミド、⑦炭素数10以上の脂肪族カルボン酸のエステル、及び⑧炭素数10以上の脂肪族アルコールのエステルの群から選ばれた少なくとも1種の化合物を0.1～4重量%混合してなるポリ乳酸組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 乳酸を主成分とする重合体に、以下の①～⑧の群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物を 0.1 ～ 4 重量%混合したことを特徴とする分解性が抑制されたポリ乳酸組成物。

①分子量 150 以上のパラフィン、②分子量 50,000 以下のポリエチレン、③分子量 50,000 以下の変性ポリエチレン、④ 1 分子中の炭素原子数（以下炭素数と略記）が 10 以上の脂肪族アルコール、⑤炭素数 10 以上の脂肪族カルボン酸及びその金属塩、⑥炭素数 10 以上の脂肪族カルボン酸のアミド、⑦炭素数 10 以上の脂肪族カルボン酸のエステル、及び⑧炭素数 10 以上の脂肪族アルコールのエステル

【請求項 2】 乳酸を主成分とする重合体に、分子量 200 以上、1,000 未満のパラフィン、分子量 1,000 以上 30,000 以下のポリエチレン、分子量 1,000 以上 30,000 以下の変性ポリエチレンの群からなる少なくとも 1 種の化合物を 0.3 ～ 3 重量%混合したポリ乳酸組成物。

【請求項 3】 乳酸を主成分とする重合体に、炭素数 10 ～ 20 の脂肪族アルコール、炭素数 12 ～ 20 の脂肪族カルボン酸及びその金属塩、炭素数 10 ～ 20 の脂肪族カルボン酸のアミド、炭素数 12 ～ 20 の脂肪族カルボン酸のエステル、及び炭素数 12 ～ 20 の脂肪族アルコールのエステルの群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物を 0.3 ～ 3 重量%混合したポリ乳酸組成物。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 の組成物からなる、フィルム、シート、繊維、編物、織物、不織布、紙、ロープ、網、容器、機械部品、家具及び各種装置部品、及び各種成型品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、改良されたポリ乳酸組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 生分解性又は自然環境下で分解するポリマーが、環境保護の見地から注目されている。乳酸を主成分とする重合体は、分解性、耐熱性、溶融成型性、強度などに優れ、主原料の乳酸も農産物より得られるので資源的にも有利で、最も優れた分解性ポリマーの一つと期待される。

【0003】 一般に、分解性ポリマーは、目的や用途によって分解速度や寿命の異なるものが必要とされる。従って、分解速度を広範囲に変えられるような、分解性ポリマーが好ましい。しかし、従来の分解性ポリマーの分解性は限られており、更に広範囲且つ自由に分解性を変えられるものが望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 乳酸を主成分とする重合体では、一般に第 3 成分の混合や共重合による結晶性の低下、親水成分の共重合や混合による親水化などによ

り、分解性を増進することが出来る。他方、分解性の低減には、ポリマーの純度や結晶性の向上が有効である。

【0005】 しかし、例えば、第 2 成分を共重合して、成型品の衝撃強度や強靱性を改良したものは、結晶性が低下するため、分解性の高い（短寿命の）ものしか得られないという問題が生じ、分解性の抑制が必要となる場合がある。また、未変性（高純度）のポリ乳酸においても、用途によっては更に低分解性のものが必要とされることがある。

【0006】 本発明の目的は、乳酸を主成分とし、抑制された分解性を有する新規な重合体組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、鋭意検討した結果、乳酸を主成分とする重合体に、パラフィン、ポリエチレン、高級脂肪族アルコール、高級脂肪族カルボン酸、それらの金属塩、エステル及びアミドなどの疎水性物質を少量混合することにより、組成物およびその成型品の分解速度を抑制することを見出し、本発明をなすに至った。

【0008】 すなわち、本発明は、乳酸を主成分とするポリ乳酸重合体に対して、次の①～⑧の群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物を 0.1 ～ 4 重量%混合してなるポリ乳酸組成物である。

①分子量 150 以上のパラフィン、②分子量 50,000 以下のポリエチレン、③分子量 50,000 以下の変性ポリエチレン、④ 1 分子中の炭素原子数（以下炭素数と略記）が 10 以上の脂肪族アルコール、⑤炭素数 10 以上の脂肪族カルボン酸及びその金属塩、⑥炭素数 10 以上の脂肪族カルボン酸のアミド、⑦炭素数 10 以上の脂肪族カルボン酸のエステル、及び⑧炭素数 10 以上の脂肪族アルコールのエステル。

【0009】 本発明において、乳酸を主成分とする重合体とは、重合体中の乳酸由来の成分が 50 重量%以上、特に 70 重量%以上のもので、例えばポリ L-乳酸ホモポリマー、ポリ D-乳酸ホモポリマー、ポリ L/D-乳酸共重合体及びそれらのポリ乳酸に第 3 成分を 50 重量%以下、特に 30%以下共重合したものを包含する。ポリ乳酸に第 3 成分を共重合すると、重合体の結晶性が低下し、融点や耐熱性が低下するが、衝撃強度、強靱性、染色性、分解性などが増大する傾向があり、目的・用途に応じて共重合成分や共重合比率が選ばれる。一般に共重合比率は 0.1 ～ 50 重量%、特に 0.3 ～ 30%が多く用いられ、1 ～ 20%が最も多く用いられる。共重合する第 3 成分としては、例えばポリエチレングリコールなどのポリエーテル、ポリヘキサジオキソアジペートやポリグリコール酸などの脂肪族ポリエステル、ポリエチレンイソフタレートなどの芳香族ポリエステル及び、ビドロキシカルボン酸、ラクトン、ジカルボン酸、ジオールなどのエステル結合形成性の単量体があげられる。

【0010】本発明に用いるパラフィン分子量は150以上、好ましくは200～1,000未満である。同様に本発明に用いるポリエチレン及び変性ポリエチレンは分子量50,000以下、好ましくは分子量1,000～30,000である。変性ポリエチレンとは、エチレンに他のビニルモノマーを共重合したもので、共重合モノマーとしては、例えばマレイン酸、フマル酸、アクリル酸及びその金属塩、アクリル酸エステル、酢酸ビニル、ビニルアルコールなどが好ましく用いられる。それらの共重合モノマーの共重合比率は、1～25重量%、特に2～20重量%が好ましい。変性度が大き過ぎると安定性が劣り、変性度が小さいとポリ乳酸との混合性が劣るからである。同様にポリエチレン及び変性ポリエチレンの分子量が大き過ぎるとポリ乳酸との混合性が劣るので、その分子量は30,000以下、特に2,000～20,000が最も好ましい。

【0011】本発明に用いる高級脂肪族アルコールは、炭素数10以上のもので、例えばデシルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコールなどが好適である。それらの有機酸エステルも同様に有用である。エステルを構成する有機酸としては、例えば酢酸、アジピン酸、セバチン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などがあげられる。本発明に用いる高級脂肪族カルボン酸は、炭素数10以上のもので、例えばラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、セバチン酸、デカンジカルボン酸などが好適である。同様に、それらの例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、グリセリン、ヘキサノールなどのエステルやアンモニア、メチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン、ヘキサメチレンジアミン、フェニレジアミンなどとのアミドも好適である。ジカルボン酸とジオールとのエステル化反応では、ポリエステルが生成することもあるが、本発明の目的には分子量は20,000以下が好ましく、10,000以下が特に好ましい。同様にジカルボン酸とジアミンの反応で生成するポリアミドも分子量20,000以下が好ましく、10,000以下が特に好ましい。

【0012】本発明に用いる高級脂肪族カルボン酸の金属塩としては、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛などの塩が好ましく、カルシウム、マグネシウム、亜鉛の塩が特に好ましい。

【0013】乳酸を主成分とする重合体への上記疎水性物質の混合率は、0.1～4重量%であり、0.3～3重量%が好ましく、0.6～2重量%が最も好ましい。混合率が大き過ぎると重合体の物性の劣化が顕著となり、少な過ぎると分解速度抑制効果が不足するからである。

【0014】乳酸を主成分とする重合体に対して、上記疎水性物質を混合（添加）するには、反応性の少ないパラフィン、ポリエチレン、変性ポリエチレンでは、重合原料や重合中の反応系に混合、攪拌することが出来る。

一方、重合後や紡糸、製膜、成形時に、例えば熔融混合する方法は、上記のすべての疎水性物質に適用出来る。混合装置としては、通常の攪拌機、スクリュウ押出機、2軸混練押出機、静止混合機、ギアポンプなどが適用可能である。

【0015】熔融混合の場合、上記疎水性物質に随伴する水が、乳酸を主成分とする重合体を加水分解する傾向があるので、疎水性物質は充分乾燥・脱水して添加・混合することが望ましい。添加物中の水分は100ppm以下、特に50ppm以下が好ましく、10ppm以下が最も好ましい。

【0016】乳酸を主成分とする重合体の分子量は、5～50万、特に8～30万が好ましい。また上記の疎水性物質以外にも、酸化防止剤、安定剤、紫外線吸収剤、顔料、着色剤、無機粒子、その他の添加剤を含有させることが出来る。

【0017】上記疎水性化合物を混合した本発明組成物の成型品は、疎水性化合物がポリマー内を拡散し、1部は表面に浸出し成型品に撥水性を与え、その結果ポリ乳酸の分解性が抑制される。一般に分子量が小さいものは拡散速度が早い傾向がある。分解抑制の効果の持久性を高めるためには、拡散速度の異なる2種以上のものを併用することが好ましい。例えば、パラフィンとポリエチレン、パラフィンと変性ポリエチレン、脂肪族アルコール又はその誘導体とポリエチレン又は変性ポリエチレン、脂肪族カルボン酸又はその誘導体とポリエチレン又は変性ポリエチレンなどの組合せが好ましい。同様に、分子量が300以上、好ましくは500以上異なるものの組合せが好ましい。

【0018】

【作用】本発明は、乳酸を主成分とする重合体に、パラフィン、ポリエチレン、高級脂肪族アルコール、高級脂肪族カルボン酸、それらの金属塩、エステル及びアミドなどの疎水性物質を少量混合して、組成物およびその成型品の分解速度を抑制するものである。

【0019】

【実施例】本発明において、部及び%は特に断らない限り重量部、重量%である。以下の実施例において、乳酸を主成分とする重合体の分子量は、試料のクロロホルム0.1%溶液のGPC（ポリスチレン標準試料により校正）高分子物（分子量500以下を除く）の分散の重量平均値とする。

【0020】【実施例1】光学純度99.9%以上のL-ラクチドに対し、重合触媒として0.2%のオクチル酸錫、酸化防止剤としてチバガイギー社イルガノックス1010を0.1%、分解抑制剤としてステアリン酸マグネシウム0.4%、フマル酸を6%共重合した分子量4,000の粉末状の変性ポリエチレン0.4%を混合して2軸混練機に供給し、190℃で15分間重合し、孔径2mmのノズルより押出して冷却、切断してチップを得た。このチップを金

属製のタンクに入れ、2気圧の窒素中、140℃で10時間加熱した後、徐々に減圧し1 Torrで48時間加熱・固相重合して、ポリマーP1を得た。

【0021】ポリマーP1とほぼ同様にして、但し分解抑制剤としてステアリン酸マグネシウム0.8%を用いて得たものをポリマーP2とする。同じく、ポリマーP1とほぼ同様にして、但し分解抑制剤として上記変性ポリエチレン0.8%を用いて得たものをポリマーP3とする。更に比較例として、ポリマーP1とほぼ同様にして、但し分解抑制剤を用いないで得たものをポリマーP4とする。

【0022】ポリマーP1を、200℃のスクリュウ押出機で溶融し、孔径0.2mm、温度195℃のオリフィスより紡出し、空气中で冷却後オILINGして800m/minの速度で巻取り、次に延伸温度70℃で4.0倍延伸*

*し、緊張下120℃で熱処理して、繊維150デニール/48フィラメントの延伸糸Y1を得た。糸Y1の強度4.4g/d、伸度33.1%、分子量12万2千であった。

【0023】同様にして、ポリマーP2～P4から得た延伸糸を夫々Y2～Y4とする。糸Y2～Y4の強度は夫々4.3g/d、4.4g/d、4.6g/d、伸度は夫々33.0%、34.1%、33.6%であり、分子量は夫々13万5千、12万1千、13万4千であった。

【0024】糸Y1～Y4を土中に埋没し、1年間の劣化試験を行ない、強度が初期強度の1/2になる時間を求めた。結果を表1に示す。表1に見るように、比較例に比べて、本発明による繊維の半減期は長くなっており、分解速度が抑制されている。

【表1】

糸	Y 1	Y 2	Y 3	Y 4
初期強度 (g/d)	4.4	4.3	4.4	4.6
半減期 (月)	15.0	13.1	12.6	8.2
備考	本発明	本発明	本発明	比較例

【実施例2】光学純度99.9%以上のL-ラクチドに対して、分子量8,600のポリエチレングリコール2.5%、重合触媒オクチル酸錫0.2%、酸化防止剤イルガノックス1010を0.2%、分解抑制剤として分子量380のパラフィン0.5%、ビニルアルコールを5%共重した分子量6,000の変性ポリエチレン0.5%を混合し、以下実施例1のP1と同様にして重合し、Y1と同様に紡糸延伸して糸Y5を得た。

【0025】ほぼ同様にして、但し分解抑制剤として、ステアリン酸アミド1.0%、アジピン酸のセチルアルコ※

※-ルジエステル1.0%、分子量380のパラフィン1.0%を夫々重合工程の末期に添加混合し、以下実施例1と同様にして延伸糸Y6～Y8を得た。同じく、分解抑制剤を用いないで得た延伸糸をY9とする。糸Y6～Y9の土中埋没時の強度の半減期を表2に示す。表2に見るように、分解抑制剤を混合したものは、ポリエチレングリコールを共重合した本実施例においても半減期が比較例(Y9)にくらべて長くなっている。

【0026】

【表2】

糸	分解抑制剤及び添加率(%)	半減期 (月)	備考
Y 5	パラフィン0.5%、変性ポリエチレン0.5%	14.0	本発明
Y 6	ステアリン酸アミド 1.0%	11.6	本発明
Y 7	アジピン酸のセチルアルコールジエステル	10.5	本発明
Y 8	パラフィン 1.0%	12.1	本発明
Y 9	なし	6.3	比較例

【0027】

【発明の効果】本発明の組成物及びそれから得られる各種製品は、分解性が抑制されており、より長寿命が必要とされる用途に好適に用いられる。例えば、本発明組成物から製造されるフィルム、繊維、各種成型品は、より長寿命となり、衣料、非衣料、包装材、容器、機械部品、家具部品、建築材料、工業製品の部材、農業用品、

林業用品、園芸用品、医療用品、衛生用品などに好ましく用いられる。また、本発明による製品は、成型性、成型時の流動性、成型時の型離れ性に優れ、表面摩擦係数が低く、より柔軟な製品を得ることが出来る。

【0028】上記の効果は、一般に前記疎水性化合物の添加率が高い程顕著となるが、添加率が多過ぎるとポリマーの結晶性、耐熱性、耐久性、安定性などが劣化する

ので、前記の適切な範囲で用いることが好ましい。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 5/10	K J V			
5/20	K J Y			
//(C 0 8 L 67/04				
23:04)				

(72)発明者 小関 英一
京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会
社島津製作所三条工場内

(72)発明者 近藤 義和
山口県防府市国衙2丁目5番31号
(72)発明者 平井 良明
大阪府大阪市都島区友洲町1丁目6番1-
306号